

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-293371

(43)Date of publication of application : 23.10.2001

(51)Int.Cl.

B01J 27/232

B01D 53/94

F01N 3/08

F01N 3/10

F01N 3/28

(21)Application number : 2000-116235

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 18.04.2000

(72)Inventor : MITSUTA KENRO

HAMANO KOJI

OUCHI YASUSHI

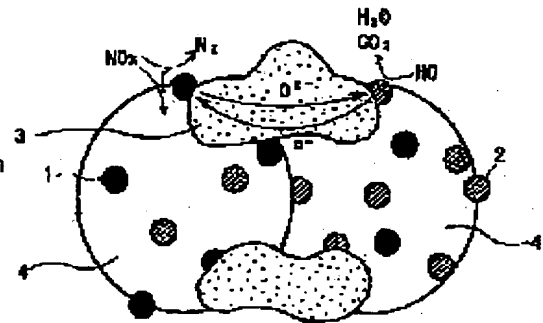
WACHI SATOSHI

(54) ELECTROCHEMICAL CATALYST FOR CLEANING NO_x IN COMBUSTION EXHAUST GAS AND METHOD FOR CLEANING NO_x IN COMBUSTION EXHAUST GAS USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrochemical catalyst for cleaning NO_x in combustion exhaust gas, capable of efficiently cleaning NO_x even in such a state that the concentration of oxygen in combustion exhaust gas is high.

SOLUTION: The electrochemical catalyst consists of an NO_x reducing catalyst 1, a hydrocarbon oxidizing catalyst 2, an ion conductive substance 3 enabling the movement of ions between both catalysts, an electron conductive substance 3 enabling the movement of electrons between both catalysts and an NO_x absorbing substance 4.

1 : NO_x還元触媒

2 : HC酸化触媒

3 : イオン伝導性物質と電子伝導性物質の組合

4 : NO_x吸収物質**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Best Available Copy

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-293371

(P2001-293371A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
B 0 1 J 27/232	Z A B	B 0 1 J 27/232	Z A B A 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/94		F 0 1 N 3/08	C 4 D 0 4 8
F 0 1 N 3/08			A 4 G 0 6 9
		3/10	A
3/10		3/28	3 0 1 C
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-116235(P2000-116235)

(22) 出願日 平成12年4月18日 (2000. 4. 18)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 光田 憲朗

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 浜野 浩司

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74) 代理人 100102439

弁理士 宮田 金雄 (外1名)

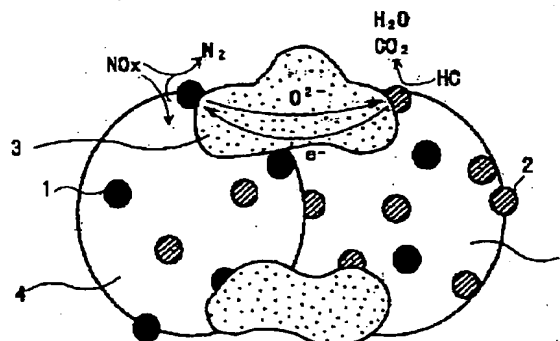
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃焼排ガスのNO_x浄化用電気化学触媒およびそれを用いた燃焼排ガスのNO_x浄化方法

(57) 【要約】

【課題】 燃焼排ガスの酸素濃度が高い状態でも効率的にNO_xを浄化できる燃焼排ガスのNO_x浄化用電気化学触媒を提供する。

【解決手段】 NO_x還元触媒1と、炭化水素の酸化触媒2と、これらの触媒間をイオン移動可能とするイオン伝導性物質3と、上記触媒間を電子移動可能とする電子伝導性物質3と、NO_x吸収物質4とを有する。



1: NO_x還元触媒

2: HC酸化触媒

3: イオン伝導性物質と電子伝導性物質の混合

4: NO_x吸収物質

【特許請求の範囲】

【請求項1】 NO_x 還元触媒と、炭化水素の酸化触媒と、これらの触媒間をイオン移動可能とするイオン伝導性物質と、上記触媒間を電子移動可能とする電子伝導性物質と、 NO_x 吸収物質とを有することを特徴とする燃焼排ガスの NO_x 浄化用電気化学触媒。

【請求項2】 NO_x 吸収物質と、イオン伝導性物質と、電子伝導性物質とを混合してなり、これらの物質の少なくとも1つに NO_x 還元触媒および炭化水素の酸化触媒が担持されていることを特徴とする請求項1記載の燃焼排ガスの NO_x 浄化用電気化学触媒。

【請求項3】 NO_x 吸着物質とイオン伝導性物質とを混合してなり、これらの物質の少なくとも一方に NO_x 還元触媒および炭化水素の酸化触媒が担持されている混合物を、金属体に付着させてなることを特徴とする請求項1記載の燃焼排ガスの NO_x 浄化用電気化学触媒。

【請求項4】 イオン伝導性物質および電子伝導性物質は、イオン伝導性と電子伝導性とを併せ持った固体電解質であることを特徴とする請求項1ないし3の何れかに記載の燃焼排ガスの NO_x 浄化用電気化学触媒。

【請求項5】 イオン伝導性と電子伝導性とを併せ持った固体電解質は、セリウムとサマリウムを含む複合酸化物であることを特徴とする請求項4記載の燃焼排ガスの NO_x 浄化用電気化学触媒。

【請求項6】 燃焼排ガスは、空気過剰で燃焼させたリーンバーン排ガスであり、1%以上の酸素を含んでいることを特徴とする請求項1ないし5に記載の燃焼排ガスの NO_x 浄化用電気化学触媒。

【請求項7】 上記請求項1ないし6の何れかに記載の燃焼排ガスの NO_x 浄化用電気化学触媒を用い、燃焼排ガス中の酸素濃度を、3%以上に保った状態で、炭化水素を間欠的に添加することを特徴とする燃焼排ガスの NO_x 浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車やディーゼル車などの内燃機関や、ガスエンジン、ガスタービン、ディーゼルエンジンなどの発電機や、石油ファンヒーター、石油ストーブ、ガスストーブなどの暖房機や、ゴミの焼却炉などから排出される NO_x を含む燃焼排ガスから NO_x を浄化する NO_x 浄化用電気化学触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の自動車などの内燃機関に使用される燃焼排ガスの NO_x 浄化は、3元触媒に代表されるように、燃焼排ガス中に含まれる NO や NO_2 などの窒素酸化物を窒素へ還元する還元反応と、燃焼排ガス中の炭化水素や一酸化炭素(CO)や水素(H_2)などの還元性物質(以下、このような還元性物質を代表的に HC とする。)を酸化する酸化反応とを、同じ触媒上で行わせることによって高効率に浄化を行う方法が実用化されて

いる。この方法は、燃焼排ガス中の窒素酸化物と還元性物質とが化学的にはば当量存在していることを利用しており、 NO_x や HC 排出量の削減に大きな役割を果たしてきた。

【0003】一方、近年の自動車などの内燃機関は環境軽負荷化や燃費向上を実現するために、燃料が従来よりも希薄な空燃比条件で燃焼させる方式の例えばリーンバーンエンジンや直噴エンジンが導入されつつある。このような燃料が希薄な燃焼(リーンバーン)方式で排出される排気ガスは、従来の燃焼方式の場合と比べて HC や CO などの還元性物質の NO_x に対する比率が極端に少なくなるため、三元触媒を用いた場合には排気ガス中の NO_x が還元されなくなり、そのまま大気中に放出されてしまうという問題があった。

【0004】そこで、 NO_x を吸収する性質を有する炭酸バリウム(BaCO_3)などのアルカリ土類金属化合物や炭酸カリウムなどのアルカリ金属化合物からなる NO_x 吸収物質を三元触媒に加えて、リーン燃焼により生じる過剰 NO_x を一時的に貯蔵しておき、1~2分ごとに還元性物質を投与したり、燃料過多の燃焼状態にした

りして燃焼排ガス中の HC を大過剰にする(リッチスパイク)ことにより、貯蔵されていた NO_x を還元処理するという方法が提案され、実用化されつつある。
【0005】図5は、例えば、WO93/12863号公報に記載されているような、リーンバーンエンジンやGDIエンジンに対応した一般的な排ガス浄化装置に用いられている NO_x 浄化用触媒の模式図である。このような触媒は、 NO_x 吸蔵型触媒やリーン NO_x 触媒などとも呼ばれている。図において、21は排ガス中の NO_x を、 NO_x 吸収物質に取り込むための触媒であるが、 NO_x 吸収物質に取り込まれた NO_x を再び排ガス中に放出する働きもする。この触媒21はいわば、 NO_x の気体-固体の変換触媒であるが、具体的には NO を NO_2 に変換してカリウムやバリウムなどの塩に NO_x が取り込まれやすいようにする触媒であって、 Pt の微粒子が多く用いられている。22は燃焼排ガス中の未燃焼燃料(ガソリン)や燃焼残留物である HC と燃焼排ガス中の NO_x を反応させて NO_x を還元する NO_x 還元触媒であり、 Rh の微粒子が多く用いられている。また、4は NO_x 吸収物質であり、炭酸バリウムや炭酸カリウムなどが用いられる。

【0006】図6は、図5のような従来の NO_x 浄化用触媒の機能を模式的に表記した図であり、図において、41は NO_x を十分に吸収した状態の NO_x 吸収物質である。図6は NO_x 吸収物質に NO_x が十分蓄えられた状態であり、 NO_x 還元触媒22の近傍の雰囲気には NO_x が多く存在し、 HC が来れば、 NO_x を還元処理することができる。しかし、あくまで気相中のしかも、 NO_x 還元触媒22上のみでの反応であるので、排ガス中に、 NO_x と HC の両方が十分に存在することが NO_x 還元の条

件になる。さらに、排ガス中に酸素が3%以上存在すると、酸素とHCの反応、すなわちHCの酸化反応が優先して起こるので、NO_xを還元処理することができなかった。これは、NO_xの酸化力が酸素に比べて高いものの、気相中のNO_xの濃度が0.1%に満たないので、酸素が3%以上あると、NO_x還元触媒22に近づく確率が酸素の方が圧倒的に高くなるためである。また、酸素濃度が3%以下であれば、NO_xの還元も起こるが、酸素によるHCの消費が優先するので、HCをかなり過剰に添加しないと、NO_xを効果的に低減することができなかった。

【0007】図7は、NO_x吸収物質に蓄えられていたNO_xがほとんど空になった状態を模式的に表記した図であり、図において、42はNO_xの吸収量がほとんど空になったNO_x吸収物質である。このような状態では、NO_x還元触媒22の近傍の雰囲気にはNO_xはほとんど存在しない。従って、NO_x還元触媒22上にHCが来ても、NO_xを還元処理することがほとんどできない。これは、実際にハニカムに担持して使用した自動車用NO_x吸収触媒でよく起こる現象であり、表面近くでは、NO_xが消費されて空になっておりHCが来てもNO_xが還元できず、深層では、NO_xは消費されずに残っているが、HCの拡散に時間がかかるので、NO_xの還元にかかる時間など、NO_xがまだ貯蔵されていても、HCによってなかなか還元できなかったり、NO_x還元の処理速度が遅くなったりする問題があった。

【0008】なお、このようなNO_x吸蔵型触媒を用いた排ガス浄化装置としては、特開平6-200740号公報に記載されているようなものがあり、1~2分ごとに、ガソリンあるいは還元性物質を投入する方法が採用されている。なお、ガソリンの投入（リッチスパイク）方法については、エンジンで失火させたり、噴射させたあとで、燃焼させずに排出させるなどの手段が用いられている。

【0009】しかしながら、NO_x吸収物質で吸収できるNO_xは、数分程度のわずかな量であるために、頻繁にリッチスパイクを入れて、一時的にリッチ雰囲気にして、ガソリンなどの炭化水素でNO_xを還元する必要がある。また、酸素濃度が3%以上あると、ガソリンを添加しても、酸素によって消費されてしまい、NO_xを還元するまでには至らなかった。従って、リッチスパイクは、リッチ雰囲気になるまでガソリンを添加してやる必要があり、NO_xの還元反応に消費されるよりもはるかに多い量のガソリンあるいは還元性物質を添加してやる必要があった。さらに、NO_x吸収物質がイオウによる被毒で劣化し、NO_x吸収能力が変化するので、リッチにするタイミングやイオウ被毒から再生させるタイミングを予測することが難しく、排気温度センサー、酸素濃度センサーや空気比センサーなどで常に監視しながら運転する必要があった。また、リッチスパイクを入れる

際に、運転モードによっては、トルクショックを引き起こすなどの不具合もあった。

【0010】一方、リーンバーンガスエンジンやリーンバーンガスタービンなど、効率を上げるために、燃料に対する空気の比率を上昇させたリーンバーンエンジンについても、排ガス中に3%を超える濃度の酸素が存在するために、投入する還元性物質の量を酸素で消費される量も加算して添加する必要があり、それだけNO_x処理に費用がかかるという問題があった。

10 【0011】また、石油ファンヒーター、石油ストーブ、ガストーブなどの暖房機や、ゴミの焼却炉などの場合も燃焼排ガスに含まれる酸素の濃度が高いので、NO_xの還元処理が困難であった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、従来の燃焼排ガスのNO_x浄化用触媒は、同一の触媒粒子上でHCの酸化反応とNO_xの還元反応を同時に行わせるので、気相にHCすなわちガソリン、炭化水素、COや水素などの還元性物質が高濃度で存在するリッチ雰囲気を保つ必要があった。このような酸素濃度が高い状態でのNO_x処理の困難さの問題は、乗用車のエンジンに限らず、ガスエンジン、ガスタービン、ディーゼルエンジンなどの発電機、石油ファンヒーター、石油ストーブ、ガストーブなどの暖房機、ゴミの焼却炉などに共通した課題であった。

20 【0013】本発明は、以上のような従来の欠点を解決するためになされたものであり、燃焼排ガスの酸素濃度が高い状態でも効率的にNO_xを浄化できる燃焼排ガスのNO_x浄化用電気化学触媒を提供することを目的とする。

30 【0014】なお、2種類以上の触媒で、酸化反応と還元反応を電気化学的に行う「電気化学触媒」については、本願出願人から先に出願された特開平10-270055号公報に開示されている。また、この「電気化学触媒」を用いて燃料電池のCO被毒の耐久性を高める方法が、やはり本願出願人から先に出願された特開平10-270056号公報に開示されている。本発明は、基本的には、この「電気化学触媒」を酸素濃度が高い雰囲気で使用する燃焼排ガスのNO_x浄化用触媒に応用したものである。

40 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の構成による燃焼排ガスのNO_x浄化用電気化学触媒は、NO_x還元触媒と、炭化水素の酸化触媒と、これらの触媒間をイオン移動可能とするイオン伝導性物質と、上記触媒間を電子移動可能とする電子伝導性物質と、NO_x吸収物質とを有するものである。

50 【0016】本発明の第2の構成による燃焼排ガスのNO_x浄化用電気化学触媒は、上記第1の構成に加えて、NO_x吸収物質と、イオン伝導性物質と、電子伝導性物

質とを混合してなり、これらの物質の少なくとも1つに NO_x 還元触媒および炭化水素の酸化触媒が担持されているものである。

【0017】本発明の第3の構成による燃焼排ガスの NO_x 浄化用電気化学触媒は、上記第1の構成に加えて、 NO_x 吸着物質とイオン伝導性物質とを混合してなり、これらの物質の少なくとも一方に NO_x 還元触媒および炭化水素の酸化触媒が担持されている混合物を、金属体に付着させてなるものである。

【0018】本発明の第4の構成による燃焼排ガスの NO_x 浄化用電気化学触媒は、上記第1ないし第3の何れかの構成に加えて、イオン伝導性物質および電子伝導性物質は、イオン伝導性と電子伝導性とを併せ持った固体電解質であるものである。

【0019】本発明の第5の構成による燃焼排ガスの NO_x 浄化用電気化学触媒は、上記第4の構成に加えて、イオン伝導性と電子伝導性とを併せ持った固体電解質は、セリウムとサマリウムを含む複合酸化物であるものである。

【0020】本発明の第6の構成による燃焼排ガスの NO_x 浄化用電気化学触媒は、上記第1ないし第5の何れかの構成に加えて、燃焼排ガスは、空気過剰で燃焼させたリーンバーン排ガスであり、1%以上の酸素を含んでいるものである。

【0021】本発明の第1の方法による燃焼排ガスの NO_x 浄化方法は、上記第1ないし6の何れかの構成による燃焼排ガスの NO_x 浄化用電気化学触媒を用い、燃焼排ガス中の酸素濃度を、3%以上に保った状態で、炭化水素を間欠的に添加するものである。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、図1～図4に示す実施の形態に基づいて従来と同一または相当部分には同一符号を付してこの発明の構成とその作用を説明する。

【0023】実施の形態1. 図1は、本発明の実施の形態1による燃焼排ガスの NO_x 浄化用電気化学触媒を示す模式図である。図において、1は NO_x 還元触媒、2はHCすなわち炭化水素や H_2 や CO などを含む還元性物質を酸化する炭化水素の酸化触媒（以下、HC酸化触媒と記す。）、3はイオン伝導性物質と電子伝導性物質の混合物、4は NO_x 吸収物質である。イオン伝導性物質と電子伝導性物質の混合物3の中の実線矢印は電子の流れとイオン種として酸素イオンを用いた場合のイオンの流れを示している。 NO_x 還元触媒1およびHC酸化触媒2が担持された NO_x 吸収物質4と、イオン伝導性物質と電子伝導性物質の混合物3とを混合することにより、図1のような触媒1と2間をイオンと電子の双方が移動可能な電気化学触媒が構成されている。この電気化学触媒をベレット状に成形したり、セラミックス製のハニカムや、ハニカム以外の連通孔を有する形状や多孔質形状を有する担体などに塗布したりすることにより燃焼

排ガスの NO_x 浄化に使用する。

【0024】なお、具体的な組成や製造方法と比較例も含めた評価結果については実施例に示し、本実施の形態1では、本発明の基本となる構成と、効果を発揮する理由を図1、図2および図3を用いて詳しく説明する。

【0025】 NO_x 吸着物質4へは、 NO_x 還元触媒1（あるいはHC酸化触媒2）を介して気相中の NO_x が NO_x 吸収物質4に取り込まれる。 NO_x 吸収物質4に取り込まれた NO_x は、気相中に放出してからではなく、 NO_x 還元触媒1によって直接、電気化学的に、 N_2 と酸素イオンに分解される。酸素イオンは、イオン伝導性物質と電子伝導性物質の混合物3の中のイオン伝導性物質を通して、HC酸化触媒2に達し、HCと反応して、二酸化炭素や水蒸気を発生すると共に、電子を発生し、電子はイオン伝導性物質と電子伝導性物質の混合物3の中の電子伝導性物質を通して NO_x 還元触媒1に運ばれ、 NO_x の電気化学的な還元反応に用いられる。このように、 NO_x の還元は NO_x 還元触媒1上、HCの酸化はHC酸化触媒2上で起こっているので、 NO_x とHCが同じ触媒に接近する必要はない。また、 NO_x は必ずしも気相に放出される必要はなく、 NO_x 吸収物質4から電気化学的に NO_x 還元触媒1で還元されるので、排ガス中の酸素濃度が高くても、 NO_x を効率よく還元することが可能である。

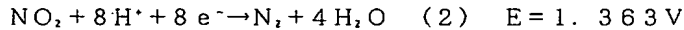
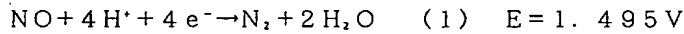
【0026】図2は、図1の電気化学反応をさらに分かりやすくした模式図であり、図において、41は NO_x を十分に吸収した状態の NO_x 吸収物質、42は NO_x の吸収量がほとんど空になった NO_x 吸収物質である。十分な量の NO_x が貯蔵されている NO_x 吸収物質41の NO_x 還元触媒1で NO_x 還元が起こり、HCの酸化は、 NO_x がほとんど空になった NO_x 吸収物質42のHC酸化触媒2でも起こる。すなわち、 NO_x が吸蔵されているかどうかによらず、HC酸化触媒2を有効に利用して NO_x 還元を行うことができる。例えば、 NO_x がほとんど空になった表層では、HCの電気化学的な酸化が起こり、 NO_x のまだ十分含まれる深層では、 NO_x の還元が優先して起こる。すなわち、イオン伝導性物質と電子伝導性物質の混合物3に接していれば、どの触媒を用いて酸化還元を完結させてもよい。

【0027】従来技術で説明したような化学的な触媒では、同じ触媒上に酸化される物質と還元される物質の両方がほぼ同時に接近する必要があるが、本発明による電気化学的な触媒では、距離が離れていても、別の触媒粒子を用いて反応を完結させることができる。従って、複数の還元触媒粒子が、複数の酸化触媒粒子がネットワークのようにからまったイオン伝導性物質と電子伝導性物質の混合物3と連絡し、さまざまなルートを通して反応が進む。しかも、 NO_x 吸収物質4を備えているので、 NO_x は、必ずしも気相中に存在する必要はない。

【0028】図3は、本実施の形態の作用を説明する図

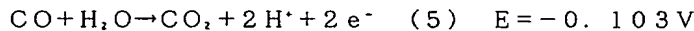
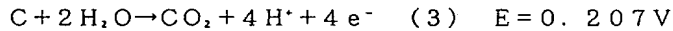
であり、具体的には本実施の形態における還元性触媒と酸化性触媒とをイオン伝導性物質と電子伝導性物質混合物を介して接触させたNO_x浄化触媒において、関係する物質の電気化学反応を示す電位図である。図において、11は一酸化窒素の還元電位、12は二酸化窒素の還元電位、13はカーボンの酸化電位、14は水素の酸化電位、15は一酸化炭素の酸化電位、16は酸素の還元電位である。これらの電気化学電位は可逆水素電位を*

[還元電位]



[0030]

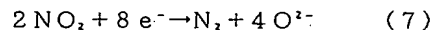
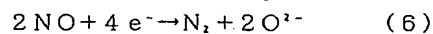
[酸化電位]



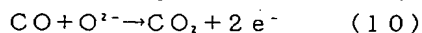
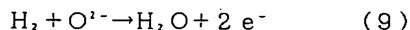
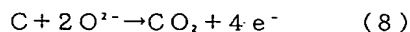
[0031]還元反応は、電子(e⁻)およびイオン(プロトン; H⁺)を発生する反応であり、これらが消費されない限り、反応は右には進まない。すなわち、NOおよびNO₂の還元は行われない。一方、酸化反応は、電子(e⁻)およびイオン(プロトン; H⁺)を消費する反応であり、これらが供給されない限り、反応は右には進まない。すなわち、C、H₂およびCOの酸化は行われない。しかし、上記式(1)および式(2)の還元電位が1Vを超えているのに対して、式(3)～式(5)の酸化電位は、0V近くにある。従って、これらの間には起電力があり、もしそれぞれの電極上で反応させることができれば電池が構成され、電力が発生する。そこで、イオン伝導性物質と電子伝導性物質の混合物3がイオンと電子の通路になり、上記式(1)～式(5)の反応が進む。これは、還元電位と酸化電位を短絡させた状態で、いわば電池を短絡させた状態に相当する。このときに流れる電流は電子抵抗とイオン伝導抵抗によって支配される。

[0032]なお、上式ではイオン伝導の形態としてプロトン伝導の場合について説明したが、酸素イオン伝導の場合には、式(1)～式(5)の反応は、それぞれ、式(6)～式(10)の反応に置き換えられるが、生成物や電位は基本的には同じになる。また、プロトン伝導とイオン伝導のどちらの伝導性物質を使用してもよい。

[0033][還元電位]



[0034][酸化電位]



[0035]なお、上記実施の形態1では、イオン伝導性物質と電子伝導性物質とを予め混合しておき、この混合物3とNO_x還元触媒1およびHC酸化触媒2が担持

*基準に与えられている。NOおよびNO₂の還元電位はそれぞれ下記式(1)および式(2)で表され、C、H₂およびCOの酸化電位はそれぞれ下記式(3)、式(4)および式(5)で表される。なお、炭化水素はメタン、プロパンなど種々の炭化水素の総称なので、ここではカーボン(C)を代表させたが、いずれの場合も0V近くの電位になる。

[0029]

されたNO_x吸収物質4とを混合した場合について示したが、イオン伝導性物質と電子伝導性物質とを予め混合せずに、それぞれ別々にNO_x還元触媒1およびHC酸化触媒2が担持されたNO_x吸収物質4とともに混合してもよく、同様の作用、効果が得られる。

[0036]また、イオン伝導性物質と電子伝導性物質とを併せ持った固体電解質を用いてもよく、この場合には混合などの製造工程を省略することが可能となると共に、構造を単純化することができる。このようなイオン伝導性および電子伝導性の両方を有する固体電解質として、例えば特開平8-332342号公報に開示されているようなペロブスカイト型セラミックスがあり、排ガス浄化用触媒の動作温度と雰囲気で使用することができ、また、イオン伝導体と電子伝導体の複合材を用いても良く、例えば特開平10-255832号に開示されているようなイオン伝導体La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO₃(0.05<X<0.3, 0.1<Y<0.3)と電子伝導体La_{1-x}Sr_xMnO₃(0.05<X<0.3)の複合材を用いることができる。これらの固体電解質のイオン伝導は主として酸素イオンが受け持っているが、より低温で動作する固体電解質型燃料電池を目指して、プロトン伝導と酸素イオン伝導の両方を兼ね備えた固体電解質が検討されており、このような電解質を用いることもできる。低温で酸素イオンを伝導する物質として、セリア系酸化物、とりわけSm₂O₃を固溶させたセリア酸化物(Ce_{1-x}Sm_xO₃(0.1<X<0.5, 1.75<Y<2))は、400℃程度でも高い酸素イオン導電率を示すことが知られており、しかも、ある程度の電子伝導性も有しており、本発明の燃焼排ガス中のNO_x浄化用電気化学触媒に適している。

[0037]また、上記実施の形態1では、NO_x還元触媒1およびHC酸化触媒2がNO_x吸収物質4に担持されている場合について示したが、これらの触媒1、2がイオン伝導性物質と電子伝導性物質の混合物3に担持

されていてもよく、同様の作用、効果が得られる。また、イオン伝導性と電子伝導性とを併せ持った固体電解質に担持されていてもよく、この場合にも同様の作用、効果が得られる。

【0038】実施の形態2. 図4は、本発明の実施の形態2による燃焼排ガスの NO_x 浄化用電気化学触媒を示す模式図である。図において、5はイオン伝導性物質であり、具体的には固体電解質である。6は電子伝導が可能な金属体であり、具体的には金属ハニカムである。また実線矢印は電子の流れとイオン（酸素イオン）の流れを示している。本実施の形態2による電気化学触媒では、実施の形態1の場合と同様に触媒1と2間の電気化学反応により NO_x 浄化を行うが、イオン伝導は例えば固体電解質5が受け持ち、電子伝導は金属ハニカム6が受け持つ。金属ハニカム6は、セラミックスのハニカムに比べて薄くて強度が保てるので、圧力損失が少なくすむ。また、熱伝導が良いなどのメリットがあり、従来のコーゼライトなどのセラミックス製ハニカムに代わる材料として排ガス浄化用触媒がコーティングされ、自動車用の排気系に組み込まれて使用されている。例えば、特開平5-301048号公報には、自動車排ガス触媒に用いられる金属ハニカムが記載されている。本実施の形態2では、実施の形態1でイオン伝導性物質と電子伝導性物質の混合物3が果たしていた役割を、イオン伝導性物質5と金属体6に分担させただけで、同様の効果が得られる。また、電子伝導性が広範囲にわたって確保される分、電気化学反応の範囲を広げることができる効果がある。

【0039】なお、図4では、模式的に1個の NO_x 還元触媒1と1個のH₂C酸化触媒2を金属ハニカム6と固体電解質5で連絡した図を示したが、実際には、複数の NO_x 還元触媒1と複数のH₂C酸化触媒2とが、ネットワークのようにからまった固体電解質5を介して連絡し、さまざまなルートを通して反応が進む。この様子は、電極基材に触媒と電解質の混合物を塗布した状態と似ており、このような構造で用いられている燃料電池や各種のバッテリーの場合と同様に、触媒1、2と金属ハニカム6との間の連絡は固体電解質5を介して充分に得られる。また、固体電解質5は、多少の電子伝導性も有しているので、金属ハニカム6から離れた触媒粒子も、有る程度の電子移動抵抗はあるものの、反応を進めるには充分な電子的なつながりが維持されている。

【0040】なお、上記実施の形態2では、金属体が金属ハニカム6である場合について示したが、ハニカム以外の連通孔を有する形状や多孔質形状の金属体であってもよい。

【0041】なお、上記実施の形態2では、 NO_x 還元触媒1およびH₂C酸化触媒2が NO_x 吸収物質4に担持されている場合について示したが、これらの触媒1、2がイオン伝導性物質5または金属ハニカム6に担持され

ていてもよく、同様の作用、効果が得られる。また、イオン伝導性と電子伝導性とを併せ持った固体電解質に担持されていてもよく、この場合にも同様の作用、効果が得られる。

【0042】なお、上記実施の形態1および2において、 NO_x 還元触媒1やH₂C酸化触媒2としては、 NO_x やH₂Cを解離吸着するものであれば使用可能である。具体的には、例えばオスミウム、イリジウム、ルテニウム、白金、ロジウム、パラジウム、およびこれらの混合物、またはこれらの合金の微粒子などが、材料の安定性の観点等で好ましく、 NO_x 還元触媒1とH₂C酸化触媒2に同一の材料を用いることも可能である。

【0043】また、 NO_x 吸収物質4としては従来の場合と同様に炭酸バリウムや炭酸カリウムなどを用いる。

【0044】また、イオン伝導性物質としては、酸素イオンまたは水素イオンを伝導する物質であれば使用可能である。具体的には、例えば下記の化(1)や化(2)で示される複合酸化物などが使用可能である。

化(1)： $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ ($0.05 < X < 0.3$, $0.1 < Y < 0.3$)

化(2)： $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_y$ ($0.1 < X < 0.5$, $1.75 < Y < 2$)

このうち化(2)で示されるセリウムとサマリウムの複合酸化物は、400℃程度で高い酸素イオン伝導性を有する物質であり、またある程度の電子伝導性も併有しており、材料としては最も望ましい。

【0045】また、電子伝導性物質としては、電子抵抗が低い物質であれば使用可能である。具体的には、金、銀、銅、鉄、ニッケルなどの金属材料のように自由電子を有するもの、あるいはランタン-ストロンチウム-マンガン複合酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 < X < 0.3$)のように、電子欠損を構造内部に有するものなどが使用可能である。

【0046】

【実施例】以下、実施例と比較例および評価結果を用いて、上記実施の形態の効果を示すと共に、本発明による燃焼排ガスの NO_x 浄化用電気化学触媒の製造方法を説明するが、勿論これらにより本発明が限定されるものではない。なお、 NO_x 還元触媒とH₂C酸化触媒を担持した NO_x 吸収物質と、固体電解質については、以下の方法によって予め調整し、下記実施例1、2および比較例1、2に用いた。

【0047】① NO_x 還元触媒とH₂C酸化触媒を担持した NO_x 吸収物質の調整

ガンマーアルミナ粉末500gに酢酸バリウム水溶液を含浸させ、120℃で3時間乾燥した後、500℃で3時間焼成して粉碎した。次に、重炭酸アンモニウム水溶液を含浸し、濾過後120℃で3時間乾燥し、粉碎して炭酸バリウムが担持されたアルミナ粉末を作製した。これはすなわち、 NO_x 吸収物質に相当する。次に、ジニ

トルジアミン白金硝酸水溶液と硝酸ロジウム水溶液を含浸し、濾過した後、120℃で3時間乾燥し、粉碎し、さらに400℃で1時間焼成した後に粉碎して、RhとPtが担持された炭酸バリウムを担持したアルミナ粉末を作製した。これはすなわち、NO_x還元触媒(Rh)とHC酸化触媒(Pt)を担持したNO_x吸収物質に相当する。

【0048】②固体電解質の調整

セリウムとサマリウムをモル比8:2で混合した粉末を、1450℃で10時間焼成した後に粉碎し、セリウム-サマリウム複合酸化物(X線回折により、Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}と同定)の粉末を合成した。これはすなわち、固体電解質に相当する。

【0049】実施例1

本実施例は、上記実施の形態1の一実施例である。上記①で得られたNO_x還元触媒とHC酸化触媒を担持したNO_x吸収物質と上記②で得られた固体電解質(セリウム-サマリウム複合酸化物)とニッケルの微粉末を水中に分散した後、バインダーとしてキャタバルD(ビスタケミカル社製)を用いてスラリー化し、得られたスラ

リーをウオッシュコート法によってコーゼライト製のセラミクスハニカムにコーティングした。次に、250℃で1時間乾燥し、さらに600℃で20分焼成して実施例1のサンプルを完成させた。

【0050】比較例1. 上記①で得られたNO_x還元触媒とHC酸化触媒を担持したNO_x吸収物質を水中に分散した後、バインダーとしてキャタバルD(ビスタケミカル社製)を用いてスラリー化し、得られたスラ

リーをウオッシュコート法によってコーゼライト製のセラミクスハニカムにコーティングした。次に、250℃で1時間乾燥し、さらに600℃で20分焼成して比較例1のサンプルを完成させた。

*

【0051】実施例2. 本実施例は、上記実施の形態2の一実施例である。上記①で得られたNO_x還元触媒とHC酸化触媒を担持したNO_x吸収物質と上記②で得られた固体電解質(セリウム-サマリウム複合酸化物)とを水中に分散した後、バインダーとしてキャタバルD(ビスタケミカル社製)を用いてスラリー化し、得られたスラリーをウオッシュコート法によって鉄-アルミニウム-クロム合金製のセラミクスハニカムにコーティングした。次に、250℃で1時間乾燥し、さらに600℃で20分焼成して実施例2のサンプルを完成させた。

【0052】比較例2. 上記①で得られたNO_x還元触媒とHC酸化触媒を担持したNO_x吸収物質を水中に分散した後、バインダーとしてキャタバルD(ビスタケミカル社製)を用いてスラリー化し、得られたスラリーをウオッシュコート法によって鉄-アルミニウム-クロム合金製のハニカムにコーティングした。次に、250℃で1時間乾燥し、さらに600℃で20分焼成して比較例2のサンプルを完成させた。

【0053】[評価試験] 実施例1, 2および比較例1, 2のサンプルを電気ヒーターで温度をコントロールできるステンレス製の容器に入れ、このステンレス製の容器に燃焼排ガスを模擬したガスを20L/minの流量で供給してNO_x除去試験を行った。なお、燃焼排ガスの模擬ガスとしては、表1に示した2種類のリーン雰囲気排ガス模擬ガスと1種類のリッチ雰囲気排ガス模擬ガスの合計3種類の模擬ガスを用いた。リーン雰囲気排ガス模擬ガスについては、酸素濃度を6.5%と1%の2種類とし、HCはどちらも等量添加したものをを用いた。またガス温度は、所定の温度に設定した温調管内部に模擬ガスを通過させることにより調整した。

【0054】

【表1】

	HC (7" 4A") ppm C	CO %	NO ppm	CO ₂ % H ₂ O %	O ₂ %
リーン 排ガス模擬ガス	2000	0.1	500	10 10	6.5
リーン雰囲気 排ガス模擬ガス	2000	0.3	500	10 10	1.0
リッチ雰囲気 排ガス模擬ガス	2000	0.8	500	10 10	0.4

【0055】排ガス温度を400℃に保ち、3種類の排ガス模擬ガス中でそれぞれ30分間運転した時のNO_x浄化率を、実施例1, 2および比較例1, 2の各サンプルで測定した。その結果、リッチ雰囲気排ガス模擬ガス

では、いずれの場合も90%以上のNO_x浄化率が得られたが、酸素濃度が1%のリーン雰囲気排ガス模擬ガスの場合は、実施例1が70%、実施例2が72%の浄化率であったのに対して、比較例1と2については40%

台の浄化率しか得られなかった。また、酸素濃度が6.5%のリーン雰囲気排ガス模擬ガスの場合、実施例1が50%、実施例2が53%の浄化率であったのに対して、比較例1と2については30%台の浄化率しか得られなかった。これらの結果から本発明の効果が明らかである。

【0056】なお、上記実施例では、イオン伝導物質として酸素イオン伝導物質を用いた場合を示したが、プロトン伝導物質や炭酸イオン伝導物質を用いてもよく、いずれの場合も本実施例と同様の効果が得られる。

【0057】なお、上記実施の形態および実施例では、自動車のリーンバーンエンジンや直噴エンジンの排ガスを対象にした場合について説明したが、ディーゼルエンジンなどの他の内燃機関や、ガスエンジン、ガスタービン、ディーゼルエンジンなどの発電機や、石油ファンヒーター、石油ストーブ、ガスストーブなどの暖房機や、ゴミの焼却炉などの排気ガスの浄化にも適用できることは明らかである。

【0058】

【発明の効果】以上のように、本発明の第1の構成によれば、 NO_x 還元触媒と、炭化水素の酸化触媒と、これらの触媒間をイオン移動可能とするイオン伝導性物質と、上記触媒間を電子移動可能とする電子伝導性物質と、 NO_x 吸収物質とを有するので、 NO_x とHClが同じ触媒に接近する必要がなく、さらに、 NO_x は必ずしも気相に放出される必要はなく、 NO_x は NO_x 吸収物質から電気化学的に NO_x 還元触媒で還元されるため、燃焼排気ガス中に含まれる酸素の濃度が高い場合においても NO_x を効率良く浄化することが可能となる。

【0059】本発明の第2の構成によれば、上記第1の構成に加えて、 NO_x 吸収物質と、イオン伝導性物質と、電子伝導性物質とを混合してなり、これらの物質の少なくとも1つに NO_x 還元触媒および炭化水素の酸化触媒が担持されているので、燃焼排気ガス中に含まれる酸素の濃度が高い場合においても NO_x を効率良く浄化することが可能となる。

【0060】本発明の第3の構成によれば、上記第1の構成に加えて、 NO_x 吸着物質とイオン伝導性物質とを混合してなり、これらの物質の少なくとも一方に NO_x 還元触媒および炭化水素の酸化触媒が担持されている混合物を、金属体に付着させてなるので、電子伝導性が広範囲にわたって確保される分、電気化学反応の範囲を広げることができる。

【0061】本発明の第4の構成によれば、上記第1ないし第3の何れかの構成に加えて、イオン伝導性物質および電子伝導性物質は、イオン伝導性と電子伝導性とを併せ持った固体電解質であるので、混合などの製造工程を省略することが可能となるとともに、構造が単純化さ

れた NO_x 浄化用電気化学触媒を得ることができる。

【0062】本発明の第5の構成によれば、上記第4の構成に加えて、イオン伝導性と電子伝導性とを併せ持った固体電解質は、セリウムとサマリウムを含む複合酸化物であるので、400℃程度の低温域においても高い浄化性能を得ることができる。

【0063】本発明の第6の構成によれば、上記第1ないし第5の何れかの構成に加えて、燃焼排ガスは、空気過剰で燃焼させたリーンバーン排ガスであり、1%以上の酸素を含んでいるものであり、このような場合においても、 NO_x とHClが同じ触媒に接近する必要がなく、さらに、 NO_x は必ずしも気相に放出される必要はないので、酸素濃度の高い状態を保ったままで、電気化学反応により NO_x を効果的に還元することができ、還元性物質を大量に添加してリッチ雰囲気にする必要がない。従って添加する還元性物質の量を減らして燃費を向上させることができる。

【0064】本発明の第1の方法によれば、上記第1ないし第6の何れかの構成による燃焼排ガスの NO_x 浄化用電気化学触媒を用い、燃焼排ガス中の酸素濃度を、3%以上に保った状態で、炭化水素を間欠的に添加するので、添加された炭化水素は、電気化学的な反応により効果的に NO_x 還元用に用いられ、添加する炭化水素の量を極力減らして燃費を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態1による燃焼排気ガスの NO_x 浄化用電気化学触媒を示す模式図である。

【図2】 本発明の実施の形態1に係り、その作用を説明する図である。

【図3】 本発明の実施の形態1に係り、その作用を説明する図である。

【図4】 本発明の実施の形態2による燃焼排気ガスの NO_x 浄化用電気化学触媒を示す模式図である。

【図5】 従来の排気ガス用 NO_x 浄化触媒を示す模式図である。

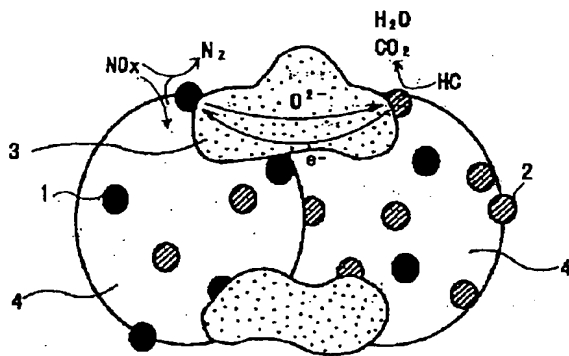
【図6】 従来の排気ガス用 NO_x 浄化触媒の作用を説明する図である。

【図7】 従来の排気ガス用 NO_x 浄化触媒の作用を説明する図である。

【符号の説明】

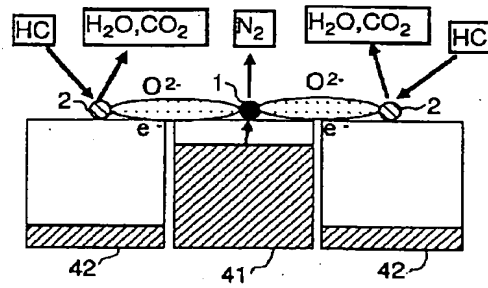
1 NO_x 還元触媒、2 HCl酸化触媒、3 イオン伝導性物質および電子伝導性物質の混合物、4 NO_x 吸収物質、5 イオン伝導性物質、6 金属ハニカム、11 一酸化窒素の還元電位、12 二酸化窒素の還元電位、13 カーボンの酸化電位、14 水素の酸化電位、15 一酸化炭素の酸化電位、16 酸素の還元電位、21 NO_x の気体-固体の変換触媒、22 NO_x 還元触媒。

【図1】

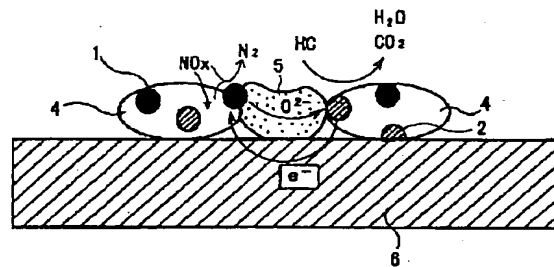


- 1: NO_x還元触媒
 2: HC酸化触媒
 3: イオン伝導性物質と電子伝導性物質の混合
 4: NO_x吸収物質

【図2】

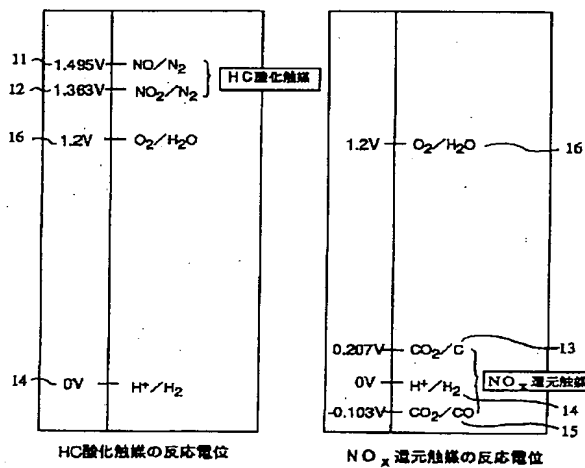


【図4】

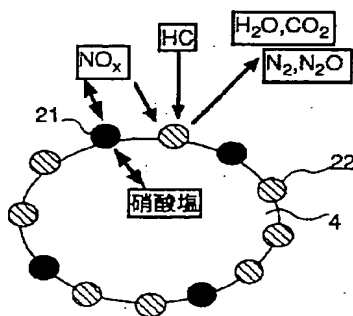


- 5: イオン伝導性物質(固体電解質)
 6: 金属ハニカム

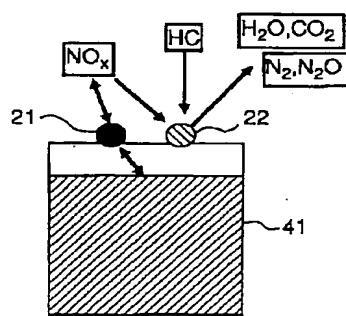
【図3】



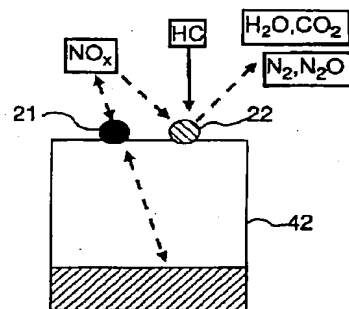
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
F 0 1 N 3/28	3 0 1	B 0 1 D 53/36	1 0 2 H 1 0 4 A

(72)発明者 大内 裕史
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72)発明者 和知 敏
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

F ターム (参考) 3G091 AA02 AA06 AA12 AA18 AB02
AB04 AB05 AB06 AB14 BA14
BA15 BA39 CA18 FB10 GA01
GA06 GB01X GB02Y GB03Y
GB05W GB06W GB07W GB10X
GB13Y GB17X
4D048 AA06 AB01 AB02 BA03X
BA15X BA18X BA18Y BA19X
BA19Y BA30X BA31X BA32X
BA33X BA42X BA42Y EA04
4G069 AA03 AA08 AA15 BA01B
BB06A BB06B BC13B BC43A
BC43B BC44A BC44B BC71B
BC75B CA03 CA13 CA15
CD02 CD05

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.